

**ХІМІЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ**

УДК 541.122

<sup>1</sup>**В.С. Судавцова**, д.х.н, проф.<sup>2</sup>**Н.О. Шаркіна**, к.х.н., доц.<sup>3</sup>**В.Г. Кудін**, к.ф.-м.н, асист.<sup>4</sup>**І.В. Матейко**, асп.<sup>5</sup>**М.О. Шевченко**, студ.**ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗПЛАВІВ СИСТЕМИ Al – La – Si**<sup>1,3,4,5</sup>Київський національний університет ім. Тараса Шевченка<sup>2</sup>Національний авіаційний університет

E-mail: natsharu@i.ua

*Методом калориметрії визначено парціальні та інтегральні ентальпії змішування розплавів подвійних систем Al – Si, Al – La, La – Si та потрійної Al – La – Si за одним перерізом. Установлено, що термохімічні властивості подвійних систем корелюють із літературними даними. Показано, що ентальпії змішування потрійних розплавів є від’ємними і узгоджуються з розрахованими за рівнянням Колера та Боньє-Кабо.*

**Ключові слова:** енергія Гіббса, метод ізоперіболічної калориметрії, парціальні та інтегральні ентальпії змішування, подвійні та потрійні системи, рівняння Колера та Боньє-Кабо.

**Постановка проблеми**

Алюміній, рідкісноземельні метали La та їхні сплави використовуються як розкиснювачі, десульфуратори та модифікатори сталей. Крім того, сплави алюмінію з кремнієм (силуміни) дуже широко застосовуються в різних галузях промисловості. Для отримання і використання цих сплавів потрібно знати термодинамічні властивості подвійних систем Al – La, в першу чергу Al – La.

Розплави Al – La є основою ряду аморфних матеріалів, що мають низьку густину і високу механічну й антикорозійну стабільність.

Силіцій має властивість підвищувати їхню схильність до аморфізації.

**Мета** роботи – визначення достовірних значень термодинамічних властивостей систем Al – La, Al – Si, La – Si, знаючи які, можна розрахувати аналогічні властивості потрійних сплавів Al – La – Si.

**Методика виконання експерименту**

Методом ізоперіболічної калориметрії експериментально отримано термохімічні дані для систем Al – La, Al – Si та La – Si.

Усі наявні інтегральні термохімічні властивості системи Al – Si показано на рис. 1 [1–7].

Із рис. 2 видно, що встановлені термохімічні властивості розплавів Al – Si узгоджуються з найбільш достовірними даними, одержаними в роботах [1; 3; 8].

У роботах [9–11] активність компонентів розплавів Al – Si визначено за різних температур. У цілому їх температурна залежність майже не простежується на фоні експериментальних похибок через невеликі відхилення розчинів Al – Si від ідеальних.

Активності компонентів розплавів Al – Si за температури 1800 К, розраховані з діаграми стану за методикою [12], узгоджуються з більшістю відомих літературних даних (рис. 3).

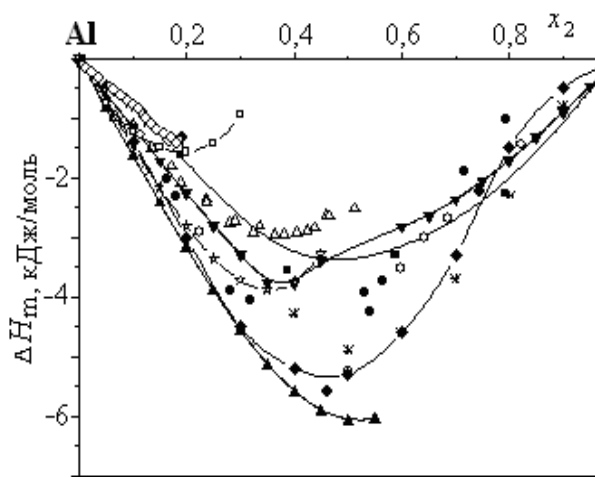


Рис. 1. Інтегральні ентальпії змішування розплавів Al – Si:

- – 1723 К [1];
- – 1760 К [2];
- △ – 1377 К [3];
- ▲ – 1573 К [4];
- ☆ – 1373 К [4];
- – 1073 К [4];
- ◆ – 1870 К [5];
- ▼ – 1820 К [6];
- \* – 1750 К [7];
- – 1623 К (наші дані)

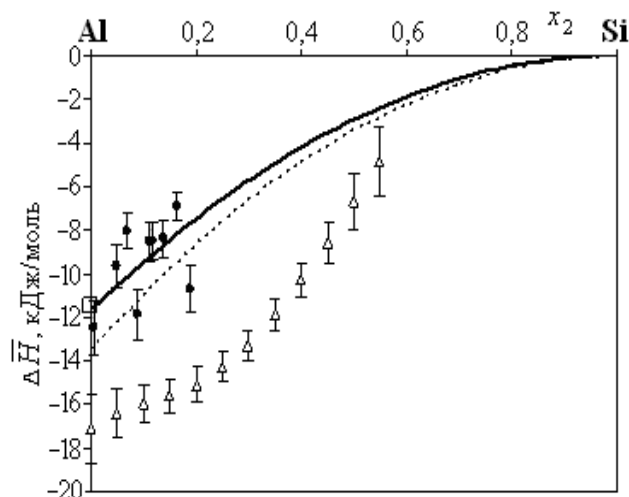


Рис. 2. Парціальні ентальпії змішування розплавів Al – Si:

- – 960 К [8];
- △ – 1573 К [4];
- – 1623 К наші дані;
- розраховані нами з діаграми стану

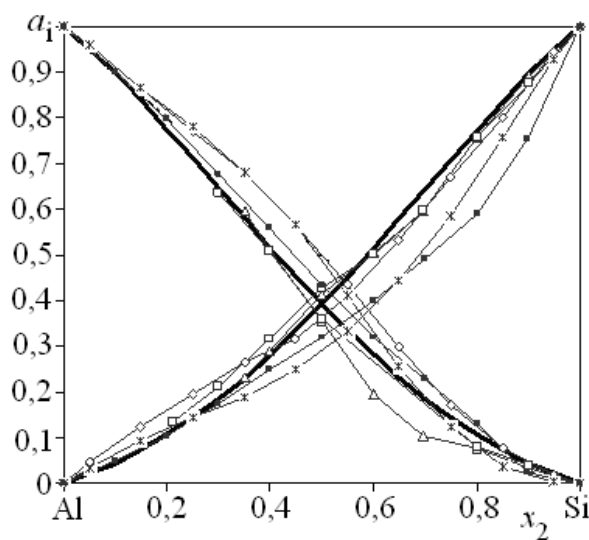


Рис. 3. Активності компонентів розплавів Al – Si:

- розраховані нами;
- метод ЕРС, 1700 К [9];
- метод ЕРС, 1473 К [10];
- метод ЕРС, 1573 К [10];
- \* — метод тиску пари, 1973 К [11];
- ○ — метод тиску пари, 2173 К [11]

Термохімічні властивості розплавів системи La – Si виміряно методом високотемпературної ізопериметричної калориметрії в обмеженому концентраційному інтервалі [13; 14].

Щоб оцінити їх в усьому інтервалі концентрацій, використано теорію ідеальних асоційованих розчинів (ТІАР), припустивши наявність у розплавах трьох асоціатів:  $\text{La}_2\text{Si}$ ,  $\text{LaSi}$ ,  $\text{LaSi}_2$ .

Для розрахунків за ТІАР використано ентальпії утворення твердих інтерметалічних сполук і діаграму стану цієї системи [15; 16].

Інтегральна ентальпія змішування розплавів La – Si досягає мінімуму – 53 кДж/моль при  $x_{\text{Si}} = 0,45$ .

Отримані дані щодо ентальпій змішування розплавів La – Si показано на рис. 4.

Передбачені параметри асоціатів наведено в таблиці.

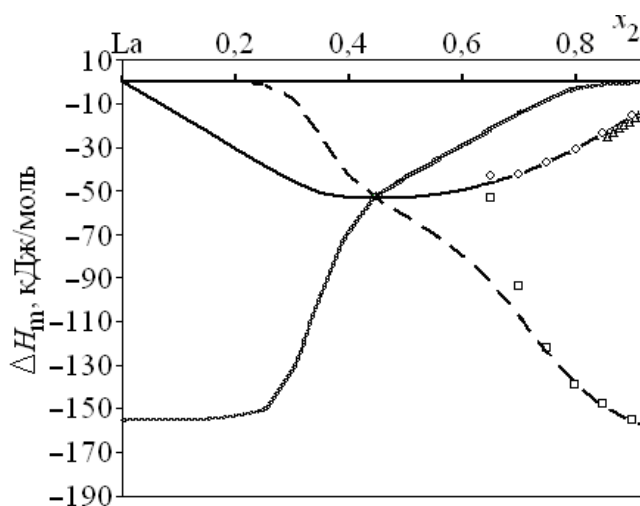


Рис. 4. Ентальпії змішування розплавів La – Si:

▲ –  $\Delta H$ , 1820 K, експеримент;□ –  $\Delta H(\text{La})$ , 1920 K [13];○ –  $\Delta H$ , 1920 K [13];

— – апроксимація за ТІАР, 1920 K

#### Оптимізована модель розплавів La – Si, Дж/моль/К

Асоціат	$\Delta_f H$	$\Delta_f S$
$\text{La}_2\text{Si}$	– 51,9	– 7,9
$\text{LaSi}$	– 75,6	– 24,9
$\text{LaSi}_2$	– 56,1	– 17,0

Слід визнати можливі неточності у визначених термодинамічних властивостях в області високого вмісту лантану через відсутність експериментальних досліджень цих розплавів у цьому концентраційному інтервалі.

Розраховані мольні частки активності чистих компонентів та асоціатів у розплавах La – Si за температури 1820 K показано на рис. 5.

Інтегральні надлишкові енергії Гіббса змішування розплавів La – Si досягають –28 кДж/моль, якщо  $x_{\text{Si}} = 0,39$ .

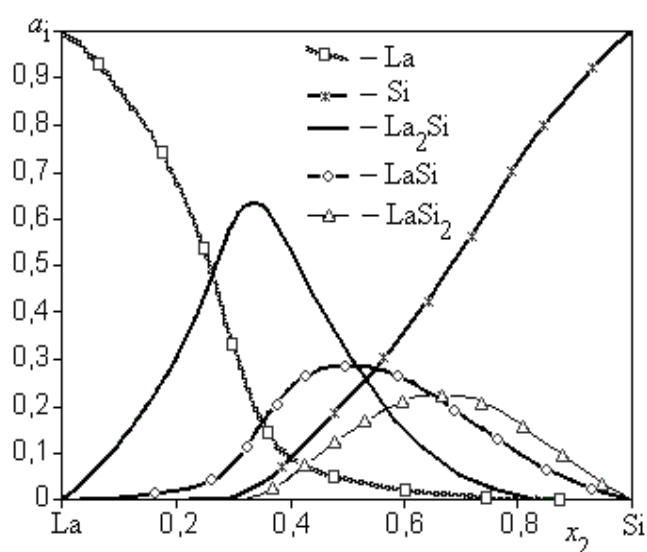


Рис. 5. Мольні частки (і активності) компонентів та асоціатів у розплавах La – Si за 1820 K

Термохімічні властивості розплавів Al – La визначено в роботах [17–19].

Розплави цієї системи утворюються з виділенням теплоти, а мінімальне значення ентальпії змішування дорівнює – 42 кДж/моль, якщо  $x_{\text{La}} = 0,4$ .

Активності компонентів розплавів Al – La визначено методами Кнудсена з маспектрометром і тиску пари [18; 20].

За описаною методикою змодельовано енергії Гіббса змішування розплавів Al – La. Вони визначені недостатньо точно.

Інтегральна енергія змішування Гіббса розплавів системи Al – La досягає – 25 кДж/моль, якщо  $x_{\text{Al}} = 0,37$ .

Ці дані узгоджуються в межах похибки експерименту з результатами роботи [18].

У результаті цього розраховано термодинамічні властивості потрібної системи Al – La – Si за формулами Колера та Боньє-Кабо.

Інтегральні ентальпії та надлишкові енергії Гіббса цих розплавів при 1800 K показано на рис. 6.

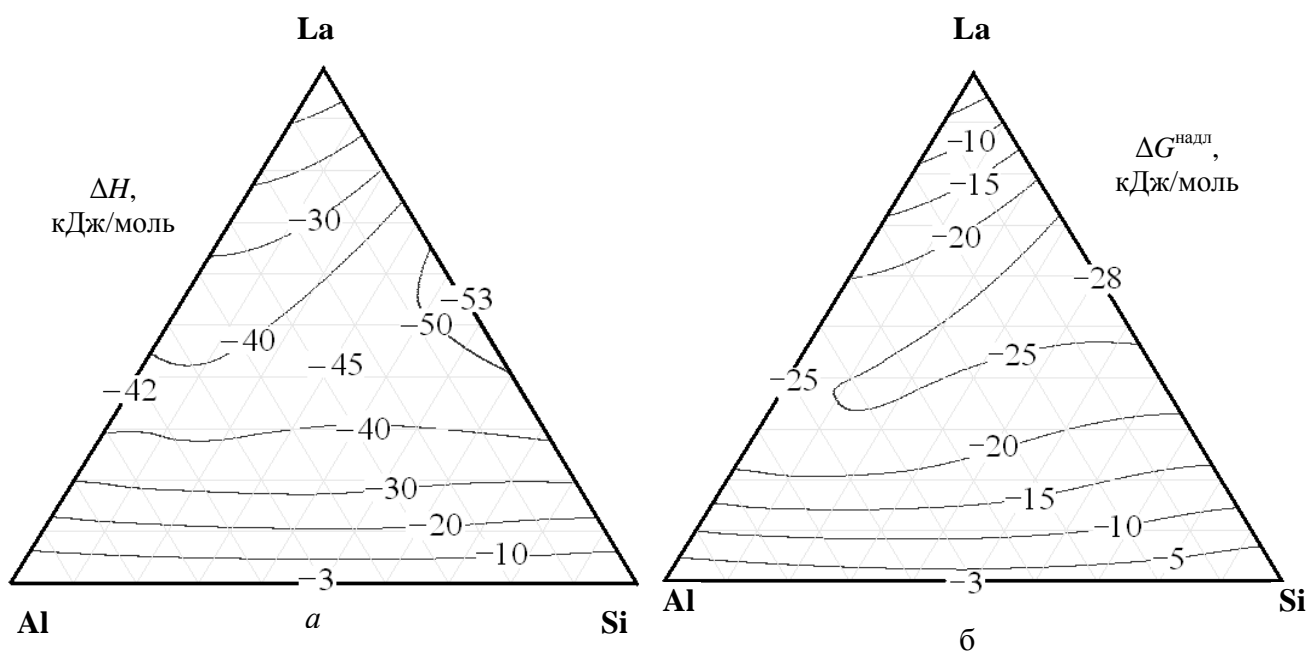


Рис. 6. Ентальпії (а) та надлишкові енергії Гіббса (б) змішування розплавів Al – La – Si

Найсильніша взаємодія між рінойменними атомами характерна для системи La – Si. Додавання лантану до майже ідеального розчину Al – Si спричиняє виділення великої кількості теплоти. Виконано експериментальне дослідження ентальпій змішування розплавів Al – La – Si за перерізом  $(\text{La}_{0,15}\text{Si}_{0,85})_{1-x}\text{Al}_x$ , якщо  $0 < x < 0,2$ .

### Висновки

Термодинамічні властивості (інтегральні надлишкові енергії Гіббса змішування та активності компонентів розплавів) подвійних систем Al – La, La – Si та потрійної системи Al – La – Si одержані експериментально методом високо-температурної ізопериметричної калориметрії та розраховані за формулами Колера та Боньє-Кабо з використанням ТІАР, припустивши наявність у розплавах трьох асоціатів:  $\text{La}_2\text{Si}$ ,  $\text{LaSi}$  та  $\text{LaSi}_2$  в усьому концентраційному інтервалі.

Установлено, що між експериментальними і розрахованими даними спостерігається добра кореляція.

### Література

1. Körber F. Zur Thermochemie der Legierungen / F. Körber, W. Oelsen, H. Lichtenberg // Mitt. KWI Eisenforschung Düsseldorf. – 1937. – B. 19, № 11. – S. 131–137.

2. Теплоты образования жидких сплавов алюминия с кремнием / Г.И. Баталин, Е.А. Белобородова, А.Н. Шлапак и др. // Журн. физ. химии. – 1981. – Т. 55, № 6. – С. 1580–1582.

3. Bros J.P. Thermodynamics of Al – Si and Al – Ge – Si liquid alloys enthalpies of formation by high temperature calorimetry / J.P. Bros, H. Eslami, P. Gaune // Ber. Bunsen Phys. Chem. – 1981. – Bd.85. – S. 333–336.

4. Изотермы энтальпий образования жидких бинарных сплавов алюминия с кремнием / Ю.О. Есин, Е.Л. Демина, С.Е. Демин, С.И. Попель // Журн. физ. химии. – 1986. – Т. 60, № 7. – С. 1796–1793.

5. Судацкова В.С. Теплота смешения жидких сплавов системы Si – Al – Ti / В.С. Судацкова, Г. И. Баталин, В.С. Тутевич // Укр. хим. журн. – 1986. – Т. 52, № 10. – С. 1029–1031.

6. Энтальпии образования жидких сплавов алюминия с кремнием / Н.В. Гизенко, Б.И. Емлин, С.Н. Килессо и др. // Изв. АН СССР. Металлы. – 1983. – № 1. – С. 33–35.

7. *Thermodynamic properties of liquid Al – Si and Al – Cu alloys* / D.S. Kanibolotsky, O.A. Bieloborodova, N.V. Kotova, V.V. Lishyak // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2002. – Vol. 70. – P. 975–983.
8. *Chaleurs de dissolution de l'etain de l'ageant du silizium et du fer dans l'aluminium liquide* / I.C. Mathieu, A. Jourse, P. Desre, E. Bonnier // *In Thermodynamic of nuclear materials IAEA, Vienne*. – 1988. – P. 767–776.
9. Баталин Г.И. Исследование термодинамических свойств расплавов Al – Si / Г.И. Баталин, Е.А. Белобородова, В.А. Стукало // *Изв. АН СССР. Металлы*. – 1971. – № 2. – С. 69–74.
10. Schaefer S.C. Thermodynamics of the Al – Si system / S.C. Schaefer // *Rept. Invest. Bur. Mines. U. S. Dep. Inter.* – 1974. – № 7895. – P. 1–15.
11. Термодинамические свойства жидких сплавов системы Al – Si / А. Ф. Лосева, А.И. Альмухамедов, В.Н. Тюменцев, М.А. Лужнова // *Журн. физ. хим.* – 1977. – 51, № 2. – С. 495–496.
12. Судавцова В.С. Термодинаміка металургійних і зварювальних розплавів. Ч. 3. Сплави на основі нікелю та олова, методи моделювання та прогнозування термодинамічних властивостей / В.С. Судавцова, В.А. Макара, В.Г. Кудін. – К.: Логос, 2005. – 211 с.
13. Есин Ю.О. Энтальпии образования жидких бинарных сплавов лантана с кремнием и германием / Ю.О. Есин, С.П. Колесников, В.М. Баев // *Журн. физ. химии*. – 1980. – Т. 54, № 2. – С. 485–486.
14. Баталин Г.И. Энтальпии образования жидких двойных сплавов систем Si – (La, Gd, Dy, Ho, Er) / Г.И. Баталин, В.С. Судавцова, Н.В. Строганова // *Укр. хим. журн.* – 1985. – Т. 51, № 7. – С. 775–777.
15. *Диаграммы состояния двойных систем: в 3 т. Т. 1.* / под ред. Н. П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996. – 992 с.
16. Massalski B. Binary Alloy Phase Diagrams / B. Massalski. – American Society for Metals, Metals Park, Ohio. – 1986. – Vol. 1, 2. – 2224 p.
17. Энтальпии образования жидких бинарных сплавов алюминия и олова с лантаном / Ю.О. Есин, С.П. Колесников, В.М. Баев и др. // *Журн. физ. хим.* – 1981. – Т. 55, № 6. – С. 1587–1588.
18. Термодинамика и аморфизация расплавов Al – La / А.И. Зайцев, Н.Е. Зайцева, В.В. Мальцев и др. // *Докл. РАН*. – 2003. – Т. 393, № 3. – С. 1–4.
19. Sommer F., Klein M., Krull H.G., Predel B.J. // *J. Less Common Metals*. – 1988. – Vol. 137. – P. 267–275.
20. Кононенко В.И. Термодинамика взаимодействия алюминия с лантаном в жидкой фазе / В.И. Кононенко, В.Г. Шевченко, А.А. Сухман // *Изв. АН СССР. Металлы*. – 1978. – № 1. – С. 67–68.